Die Anwendung der Glykolspaltung auf stickstoffhaltige Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER PHILIPPS-UNIVERSITÄT
ZU MARBURG

vorgelegt von

Justus Bollinger
aus Düsseldorf

Marburg 1937

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 24. VI. 36.

Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. R. Criegee.

Mitberichterstatter: Professor Dr. Strecker.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1936.

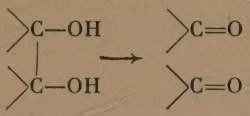
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

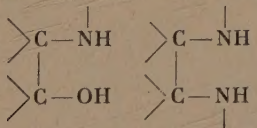
Meinen Eltern, meiner Braut.

A. Theoretischer Teil.

Unter dem Namen Glykolspaltung versteht man die oxydative Aufspaltung von α-Glykolen durch Bleitetraacetat und einige andere Oxydationsmittel, wobei sich nach folgender Gleichung Ketone oder Aldehyde bilden.



In gleicher Weise werden auch Oxalsäure und α-Oxysäuren oxydiert, sodaß als allgemeine Vorbedingung dieser oxydativen Spaltung einer C—C Bindung das Vorhandensein zweier freier OH-Gruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gilt. Die vielseitige Verwendung, die diese Methode bei Konstitutionsaufklärungen und zur Darstellung von Aldehyden gefunden hat[1]), legte es nahe zu versuchen, ob auch bei den analogen stickstoffhaltigen Verbindungen eine gleiche Reaktion eintritt. Als „analog" sollen solche Verbindungen aufgefaßt werden, bei denen eine oder beide Hydroxylgruppen des Glykols durch NH_2- oder NHR-Gruppen ersetzt sind. Hierhin gehören einerseits die α-Oxyamine, α-Aminosäuren und α-Oxysäureamide, andererseits die α-Diamine und α-Aminosäureamide, d. h. alle Körper, die die Gruppierungen



besitzen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit sollte sein, die oxydative Spaltung dieser Körperklassen mit Hilfe von Bleitetracetat zu untersuchen.

---

1) Zus. bei Criegee, A 507/159 (1933)

Entsprechend ihrer Bedeutung als Eiweisspaltstücke sind die α-Aminosäuren schon häufig auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel untersucht worden. Als Reaktionsprodukte können

die entsprechenden Ketosäuren,

die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde,

oder die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Nitrile,

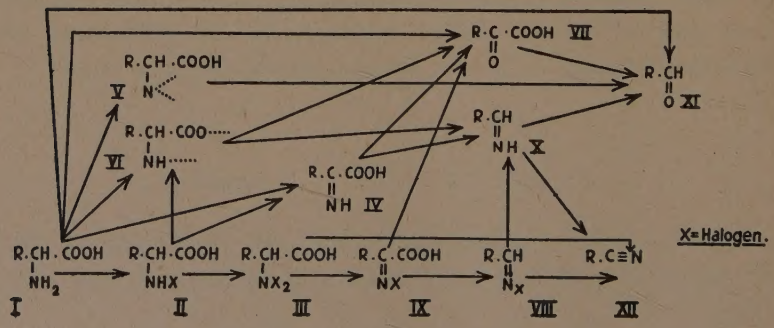
auftreten, wobei der Abbau über eine Reihe verschiedener Zwischenprodukte führen kann. Die folgende Uebersicht erläutert die Wege, auf denen die Oxydation einer α-Aminosäure zu den genannten Endprodukten möglich ist[2]) (siehe Seite 6 und 7).

Die Feststellung des Oxydationsweges erfolgte hierbei grundsätzlich in dreierlei Weise,

entweder durch Isolierung der Zwischenprodukte,

oder durch Untersuchung, ob die Zwischenprodukte, soweit sie auf anderem Wege darstellbar sind, durch die entsprechenden Oxydationsmittel zu denselben Endprodukten weiteroxydiert werden wie die Aminosäuren,

oder aber durch Oxydation solcher Aminosäuren, bei denen ein Teil der am Stickstoff und am α-Kohlenstoffatom stehenden Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt sind, d. h. durch Prüfung, welche Wasserstoffatome für den primären Angriff des betreffenden Oxydationsmittels notwendig sind.



[2]) Vergleiche F. Bergel, Z. f. physiol. Chem. 223/66 (1934)

Oxydat. Mittel.	Reaktionsweg.	Verfasser.
1. Tierkörper	I—VII	Neubauer[3])
2. Hefegärung	I—IV—VII—XI	Neubauer u. Fromherz[4])[5])
3. Photolyse, TiO_2, ZnO, Licht, O_2	I—XI	Rao u Dhar[6])
4. O_2 an Pd u. C	I—IV—VII—XI	Wieland u. Bergel[7])
	I—XI	Wieland u. M.[8])
5. Chinon,	I—IV—VII—XI	Strecker[9])
Alloxan,	I—V—XI	Langenbeck[10])
Isatin	I—IV—X—XI	Bach[11]), Traube[12]) Wieland[7])
6. Brenzcatechin O_2, Adrenalin	I—IV—VII—XI	Barrenscheen[13])
7. Methylglyoxal	I—IV—VII—XI	Neuberg u. Kobel[14])
8. Zucker, Glycerin	I—XI	Akabori[15]) Bergel[16])
9. H_2O_2, $FeSO_4$	I—XI	Dakin[17])
10. Diäthylperoxyd, Fe	Iminogruppe	Wieland u. Bossert[18])
11. Ag_2O	—————	Herbst u. Clarke[19])
12. PbO_2	I—XI	Liebig
13. $FeCl_3$	—————	Hopkins, Cole[20]) Ellinger[21])
14. $KMnO_4$	I—IV—X—XI	Goldschmidt[22])
	I—IV	Sjollema u. Dienske[23])
15. NaOCl	I—II—IV—X—XI	
	I—II—VI—X—XI	Langheld[24])
16. NaOBr	I—II—III—IX—VIII—X ⟨ XI / XII	Goldschmidt[25])
	I—II—III—IX—VII. ⟨ XII	
	I—II—III—IX—VIII—XII.	
17. Chloramin T	I—II—III—XII	Dakin[26])

Lit. siehe Seite 8.

In Übereinstimmung zum Verlaufe der Glykolspaltung war zu erwarten, daß die α-Aminosäuren unter der Einwirkung von Bleitetracetat in ein Mol Kohlendioxyd und ein Mol Imin zerfallen würden, dementsprechend die α-Diamine in zwei Mole Imin, gemäß den folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{l} R\cdot CH\cdot COOH \\ \quad | \\ \quad NH_2 \end{array} + Pbac_4 \longrightarrow \begin{array}{l} R\cdot CH \\ \quad \| \\ \quad NH \end{array} + Pbac_2 + CO_2 + 2\,Hac.$$

$$\begin{array}{l} R{-}CH{-}NH_2 \\ \quad | \\ R{-}CH{-}NH_2 \end{array} + Pbac_4 \longrightarrow 2 \begin{array}{l} R\cdot CH \\ \quad \| \\ \quad NH \end{array} + Pbac_2 + 2\,Hac.$$

$(ac = O\cdot CO\cdot CH_3)$

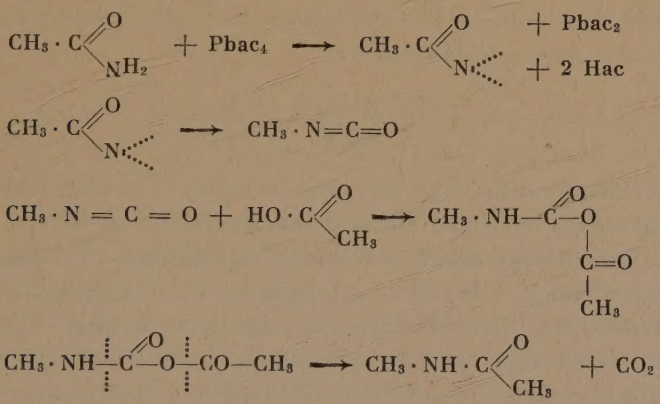
Da in wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet wurde, war mit der Isolierung der sonst leicht hydrolysierenden Imine zu rechnen[27]).

---

3) Neubauer, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 95/211 (1909)
4) ders. Z. f. physiol. Chem. 67/237 (1911)
5) ders. Z. f. physiol. Chem. 70/326 (1911)
6) Rao u. Dhar, J. Indian. chem. Soc. 11/617 (1934)
7) Wieland u. Bergel, A 439/196 (1924)
8) Wieland u. Mitarb., A. 513/203 (1934)
9) Strecker, A 123/363 (1862)
10) Langenbeck, Ber. 60/930 (1927)
ders., Ber. 61/924 (1928)
11) Bach, Bioch. Z. 58/209 (1913)
12) Traube, Ber. 44/3145 (1911)
13) Barrenscheen, Z. f. physiol. Chem. 220/57 (1933)
14) Neuberg, Bioch. Z. 185/477 (1927)
ders., Bioch. Z. 188/197 (1927)
15) Akabori, Ber. 66 I/134 (1933)
16) Bergel, Z. f. physiol. Chem. 223/66 (1934)
17) Dakin, Journ. of Biol. Chem. 4/63 (1908)
ders., Journ. of Biol. Chem. 5/409 (1909)
18) Wieland und Bossert, A 509/1 (1934)
19) Herbst, J. biol. Chemistry 104/769 (1934, New York)
20) Hopkins, Journ. of Physiologie 29/451 (1903)
21) Ellinger, Ber. 39/2516 (1906)
22) Goldschmidt, A. 447/197 (1926)
23) Sjollema, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52/229 (1933)
24) Langheld, Ber. 42 I/392 (1909)
25) Goldschmidt, A 456/1 (1927)
26) Dakin, Bioch. Journ. 10/319 (1916); 11/164 (1917)
27) Ekmann, A 112/151 (1859)
Mignonac, C. r. d. l' Acad. des sciences 169/237 (1919)
Hantzsch u. Kraft, B. 24/3516 (1891) u. a. m.

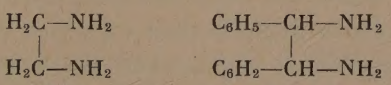
Zuerst mußte festgestellt werden, wie sich einfache Amine gegen Bleitetracetat verhalten. Dabei zeigte es sich, daß sowohl primäre und secundäre, wie auch tertiäre Amine in Eisessiglösung in der Kälte gegenüber dem Oxydationsmittel vollkommen beständig sind.

Auch Säureamide werden unter diesen Umständen nicht angegriffen. Erst bei 120°—130° trat in Tetrachloräthan eine lebhafte Oxydation des Acetamids ein. Dabei entwickelte sich Methylisocyanat neben Kohlendioxyd, während im Rückstand Methylacetamid gefunden wurde. Offenbar hat sich folgende Reaktion abgespielt[28]):



Für die vorliegende Arbeit erschien sie jedoch nicht von Bedeutung.

Von α-Diaminen wurden das Aethylendiamin (XIII) und das rac. Diphenyläthylendiamin (XIV) untersucht.



XIII XIV

Beide wurden sowohl in Eisessig wie in Benzol, ersteres langsam und erst bei mäßigem Erwärmen, letzteres dagegen rasch und schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Dabei trat nicht, wie

[28]) Arndt, Helv. Chim. Act. 1933/349

erwartet, ein Mol sondern drei Mole Oxydationsmittel auf ein Mol Diamin in Reaktion, und statt der erwarteten Imine wurden sogleich die entsprechenden Nitrile, nämlich Blausäure und Benzonitril gebildet, erstere allerdings nur in geringen Mengen. Bei Verwendung von weniger als drei Molen Oxydationsmittel auf ein Mol Diamin entstand gleichfalls nur Nitril neben unverändertem Ausgangsmaterial, sodaß also scheinbar die Imine schneller zu Nitrilen dehydriert werden als sie sich aus den Diaminen bilden. Daß Amine tatsächlich von Bleitetracetat zu Nitrilen weiterdehydriert werden, konnte am Benzaldehydiminchlorhydrat (XV) von Ekmann[27]) gezeigt werden. Es lieferte in absolutem Benzol mit einem Mol Bleitetracetat in sehr lebhafter Reaktion in guter Ausbeute Benzonitril.

$$C_6H_5—CH=NH \cdot HCl$$

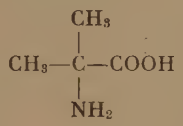
XV

Auch die Aminosäuren traten in Eisessig schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit Bleitetracetat in Reaktion. Dabei entstand neben Kohlendioxyd ebenfalls statt des Imins das entsprechende Nitril, zum Beispiel aus Phenylaminoessigsäure Benzonitril und aus Phenylalanin Benzylcyanid. Daß die Reaktion dabei einigermaßen quantitativ verläuft, wurde durch Bestimmung der bei der Reaktion entstandenen Kohlensäure nachgewiesen. Es zeigte sich hierbei, daß zu diesem Zweck als Oxydationsmittel das Jodosobenzol geeigneter ist als das Bleitetracetat. Wie nämlich Beucker[29]) zeigen konnte, werden α-Glykole nicht nur durch Jodosoacetate, sondern auch durch freies Jodosobenzol im Sinne der Glykolspaltung oxydiert. Für den vorliegenden Fall bot das Jodosobenzol zweierlei Vorteile; man kann als Lösungsmittel Wasser verwenden, in welchem die Aminosäuren leichter löslich sind als in Eisessig, und vermeidet außerdem, daß die beim Kochen in Eisessig aus Bleitetracetat stets in wechselnden Mengen entwickelte Kohlensäure die Ergebnisse beeinflußt, was bei Jodosobenzol naturgemäß nicht eintreten kann.

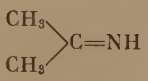
---

[29]) H. Beucker, Inaug. Diss. Marburg 1937

Da die Aldimine nach den bisherigen Versuchen anscheinend außerordentlich leicht zu den Nitrilen weiteroxdiert werden, wurde versucht, aus der Aminoisobuttersäure (XVI) das Imin des Acetons XVII, bei dem ein solcher weiterer Angriff des Oxydationsmittels nicht möglich ist, zu gewinnen. In der Tat wurde hier im Gegensatz zu den anderen Aminosäuren nur ein Mol Bleitetracetat verbraucht, es gelang jedoch nicht, das Imin in reinem Zustande darzustellen, offenbar wegen seiner großen Neigung zur Polymerisation.

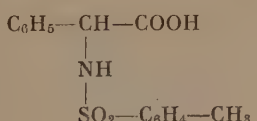


XVI

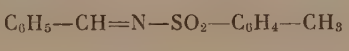


XVII

Die Beständigkeit solcher Imine müßte zunehmen, wenn das Wasserstoffatom am Stickstoff durch Säurereste ersetzt wird. Daher wurde die Oxydation acylsubstituierter Diamine und Aminosäuren untersucht. Es stellte sich dabei ein unerwarteter und merkwürdiger Unterschied ein, je nachdem, ob ein Carbonylrest oder ein p-Toluolsulfonsäurerest (Tls) in die Aminogruppe eingeführt wurde. Die Tls-Derivate verhielten sich nämlich genau so wie die freien Aminosäuren, wurden also sowohl durch Bleitetracetat wie auch durch Jodosobenzol schon unter milden Bedingungen glatt gespalten. Dabei gelang es, aus der N-Tls-Phenylaminoessigsäure (XVIII) das Benzaldehyd-Tls-imin (XIX) in krystallisierter Form zu erhalten.



XVIII



XIX

Seine Konstitution wurde durch Hydrolyse zu Benzaldehyd und p-Toluolsulfamid bewiesen. Bei der Oxydation der Tls-Derivate der Aminosäuren mit Jodosobenzol in wässriger Lösung erhält man sofort die genannten Hydrolysenprodukte in guter Ausbeute.

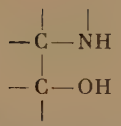
Im Gegensatz dazu stellte sich jedoch heraus, daß alle untersuchten Acetyl- oder Benzoylderivate von Diaminen und Aminosäuren auch in der Siedehitze gegen beide Oxydationsmittel vollkommen beständig waren. Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit dieser Körper gegenüber derjenigen der Tls-Derivate ist nur so zu erklären, daß in ersteren das restliche Wasserstoffatom vom Stickstoff der Aminogruppe an den Sauerstoff der Carbonylgruppe gewandert ist, im Sinne der folgenden Gleichung:

Dadurch ist die Vorbedingung für den Eintritt der Reaktion, nämlich zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome in 1,4-Stellung, nicht mehr vorhanden. Bei den Tls-Derivaten ist eine gleichartige Verschiebung des Wasserstoffatoms aus elektronentheoretischen Gründen nicht möglich, sodaß also hier eine Oxydation wie bei den freien Aminosäuren erfolgen kann. Die Beobachtung, daß Carbonsäureamide nicht in der Säureamidform, sondern in der „Enol"-form reagieren, befindet sich in Übereinstimmung mit den Absorptionsmessungen im Ultravioletten Licht von Hantzsch[30]) und Ramart-Lucas[31]), aus denen die genannten Forscher ebenfalls auf eine Enolstruktur schließen.

Vor kurzer Zeit veröffentlichten Knoop und Mitarbeiter[32]) ihre Untersuchungen über die Konstitution des Serins und Isoserins, bei denen sie ebenfalls fanden, daß die Acylderivate von α-Aminosäuren im Gegensatz zu den freien Säuren von Bleitetracetat nicht oxydiert werden. Sie schlossen daraus, daß die früher von Criegee[33]) geäußerte Ansicht, nämlich, daß die Konstitution

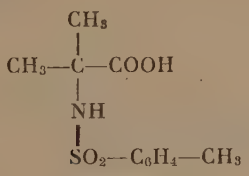
---

30) Hantzsch, Ber. 64/661 (1931)
31) Ramart-Lucas, Bull. soc. chim. France [5] 3 723 (1936)
32) Knoop u. Mitarb. Z. f. physiol. Chem. 239/30 (1936)
33) Criegee, Kraft und Rank, A 507/159 (1933)

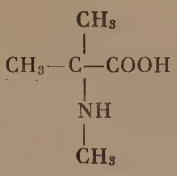


für die oxydative Spaltbarkeit einer Verbindung ausreichend sei, nur dann Gültigkeit habe, wenn das zweite Wasserstoffatom am Stickstoff durch eine Alkylgruppe, nicht aber durch einen Säurerest ersetzt worden sei. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, besonders die Tatsache, daß die Tls-Derivate der α-Aminosäuren ohne weiteres oxydierbar sind, machen dagegen wahrscheinlich, daß obige konstitutive Voraussetzung für die Spaltbarkeit uneingeschränkt aufrecht erhalten werden kann: in denjenigen Fällen, wo keine Spaltung eintritt, liegen keine Ausnahmen vor, sondern Verbindungen anderer Konstitution.

Der Mechanismus des Aminosäureabbaues durch Bleitetracetat und Jodosobenzol muß anders verlaufen als derjenige der bisher bekannten Abbaumethoden, da auch N-Methylaminoisobuttersäure (XX) und Tls-Aminoisobuttersäure (XXI) glatt oxydiert werden.



XXI



XX

Es stehen hier als primäre Angriffspunkte für das Oxydationsmittel nur je ein Wasserstoffatom am Stickstoff der Aminogruppe und an der Carboxylgruppe zur Verfügung, die von Bleitetracetat (und von Jodosobenzol) vermutlich über cyklische Zwischenprodukte, die den bei der Glykolspaltung angenommenen Zwischenprodukten durchaus analog wären, aus dem Molekül herausgenommen werden[33]). Dabei müßte ein 1,4-Diradikal (VI) entstehen, das nicht beständig sein kann, sondern unter Spaltung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 in Kohlendioxyd und Imin (X) zerfällt. Das Imin kann nun je nach seinem Bau

1. entweder zu Nitril weiteroxydiert werden (z. B. Benzaldehydimin $C_6H_5 \cdot CH = NH$) oder
2. es kann sich polymerisieren (Acetonimin $(CH_3)_2 : C=NH$) oder
3. es kann beständig sein (Benzaldehyd-Tsl-imin $C_6H_5 \cdot CH= N— Tsl$).

Der Verlauf der Reaktion entspricht also im Schema auf Seite 6 dem Wege: I—VI—X—XII.

Aus drei Gründen verläuft die Oxydation von α-Aminosäuren weniger glatt als die der entsprechenden Hydroxylverbindungen:

1. wegen der geringen Löslichkeit der Substanzen in organischen Lösungsmitteln,
2. wegen der Unbeständigkeit der Reaktionsprodukte, die zum Teil weiteroxydiert werden, zum Teil sich polymerisieren, und
3. wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, die ein Arbeiten bei erhöhter Temperatur erfordert.

Daher erschien die ursprünglich in Aussicht genommene Anwendung der Glykolspaltung auf Peptide und Eiweißkörper wenig aussichtsreich.

Außer den erwähnten Versuchen wurde noch die Spaltbarkeit von Oxysäuren mit Jodosobenzol geprüft, sowie die Oxydation von aliphatischen Hydroxylaminderivaten, vor allem des α-Benzylhydroxylamins (XXII), das im Hinblick auf seine Aehnlichkeit mit den sauren Peroxyden (XXIII) von Interesse war. Genau wie bei diesen trat schon in der Kälte eine stürmische Reaktion ein, wobei sich Stickstoff entwickelte und Benzylacetat entstand. Aus dem β-Dibenzylhydroxylamin XXIV wurde Stickoxydul gebildet, wobei die übrige Substanz fast völlig verharzte. Diese beiden Reaktionen wurden wegen ihrer Uneinheitlichkeit nicht weiter verfolgt.

$C_6H_5—CH_2—O—NH_2$ XXII

$R—O—OH$ XXIII

$\begin{matrix} C_6H_5—CH_2 \\ C_6H_4—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N—OH$ XXIV

B. Praktischer Teil.

I. Reagentien.

a). Wasserfreier Eisessig.

Um einen möglichst wasserfreien Eisessig zu erhalten, wurden dreimal je 2 Liter des gewöhnlichen Eisessigs solange ausgefroren, bis der Schmelzpunkt 16° erreicht hatte. Dann wurden die Fraktionen von 16° aufwärts vereinigt und 24 Stunden mit 500 g Boressigsäureanhydrid[34]) gekocht. Es wurden so 2,5 Liter eines Eisessigs vom Schm. P. 16,3° erhalten, was einem Wassergehalt von weniger als 0,3% entspricht. Mit diesem Eisessig wurden alle Versuche ausgeführt.

b). Bleitetracetat.

Bleitetracetat wurde nach der von Criegee[35]) abgeänderten Methode von Dimroth und Schweitzer[36]) hergestellt. Das gereinigte Rohprodukt wurde eisessigfeucht aufbewahrt und jeweils kurz vor den Versuchen die benötigten Mengen umkrystallisiert. Hierbei wurde die heiße Lösung zur Krystallisation in ein Gefäß mit Wasser gestellt und mit einem Glasstabe kräftig umgerührt. Das Bleitetracetat scheidet sich dadurch feinkrystallin aus und läßt sich über konz. Schwefelsäure im Vakuum sehr gut trocknen.

II. Monoamine.

0,059 g Propylamin,
0,073 g Diäthylamin und
0,101 g Triäthylamin wurden je mit 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung versetzt und 120 Stunden im Thermostaten bei 20° gehalten. In keinem Falle war eine Reaktion eingetreten.

---

[34]) Criegee, A 495/220 (1932); [35]) Criegee A 481/283 (1930)
[36]) Dimroth u. Schweitzer, Ber. 56/1375 (1923)

III. Säureamide.

a). Acetamid und Bleitetracetat.

1). 0,059 g Acetamid (K. P. 223°) wurden in 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung gelöst. Nach 60-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war keine Reaktion erfolgt.

2). 1,18 g Acetamid wurden in 5 ccm absolutem Tetrachloräthan mit 9 g Bleitetracetat erwärmt. Die Reaktion setzte bei 120° unter lebhaftem Aufsieden der Lösung und Entwickelung eines stechend riechenden Gases ein. Nach Beendigung wurde das Lösungsmittel abgedampft und aus dem Rückstand mit Aether ein braunes Oel extrahiert. Dieses entwickelte mit Aetzkali reichlich Methylamin.

3). 11,8 g frisch destilliertes Acetamid wurden in 50 ccm absolutem Tetrachloräthan auf 120—130° erwärmt und in kleinen Anteilen 90 g Bleitetracetat zugegeben. Das entwickelte Gas wurde in einer Tiefkühlvorlage kondensiert. Nachdem etwa der dritte Teil des Oxydationsmittels zugegeben war, vermehrte sich die Flüssigkeit in der Vorlage nicht mehr, trotzdem immer noch eine Gasentwicklung stattfand. Nachdem alles Bleitetracetat eingetragen war, wurde noch eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt und dann alle Flüssigkeit abdestilliert. In diesem Destillat wurde außer dem Lösungsmittel nur Essigsäure gefunden. Der Inhalt des Kolbens, eine braune, mit Krystallen durchsetzte zähe Masse, wurde fünf Mal mit je 50 ccm absolutem Aether ausgekocht, die Extrakte vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Es blieb ein zähes rötlichgelbes Oel zurück. Es wurde in Wasser gelöst, in einen Schnürkolben gegeben und dann bei dicht geschlossener Apparatur aus einem Tropftrichter langsam Kalilauge zugetropft. Das sogleich reichlich entwickelte Methylamin wurde in 100 ccm 2n-Salzsäure aufgefangen. Anschließend wurde mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat ca. 900 ccm betrug. Es wurde auf 1000 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung gebrauchten 3,45 ccm einer n/5 Natronlauge. Die Ausbeute an Methylamin betrug also 65,5% (Methylacetamid). Eine Probe des Destillates wurde eingedampft und die erhaltenen Krystalle aus Wasser umkrystallisiert Sm. P. 222—224°. (Methylaminchlorhydrat).

Der Inhalt der Tiefkühlvorlage wurde in Aether gelöst und mit Anilin in Methylphenylharnstoff übergeführt. Erhalten 0,9 g vom Sm. P. 149°.

b). p-Toluolsulfamid und Bleitetracetat.

Das p-Toluolsulfamid wurde dargestellt durch Erwärmen von 20 g p-Toluolsulfochlorid mit 150 ccm konz. Ammoniak auf 40° in einer Druckflasche und späterhin Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad. Dem trocknen Salzgemisch wurde das p-Toluolsulfamid durch 24stündige Extraktion mit Aether entzogen. Es schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und nach scharfem Trocknen bei 136—137°.

1). 0,171 g p-Toluolsulfamid wurden mit 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung 30 Minuten lang auf 100 bis 110° erwärmt. Eine Reaktion war nicht eingetreten.

2). Beim Eintragen von festem Bleitetracetat in geschmolzenes p-Toluolsulfamid bildete sich in lebhafter Reaktion ein trübes braunes Harz. Es wurde nicht weiter aufgearbeitet.

IV. -Diamine.

a). Aethylendiamin und Bleitetracetat.

1). 0,06 g Aethylendiamin wurden mit 0,5 g Bleitetracetat in 10 ccm Eisessig in geschlossener Apparatur eine Stunde auf 110° erwärmt. Dann wurden etwa 5 ccm Eisessig in die mit überschüssiger Silbernitratlösung beschickte Vorlage hineindestilliert. Ag C N; Ber.: 0,267 g. Gef.: 0,068 g. 25% der Theorie.

2). 0,06 g Aethylendiamin wurden mit 1,5 g Bleitetracetat in der gleichen Weise oxydiert.
Ag C N; Ber.: 0,267 g. Gef.: 0,065 g. 24,5% der Theorie.

Um festzustellen, ob die gebildete Blausäure ihrerseits mit dem Bleitetracetat weiterreagiert habe, wurden 0,065 g Cyankalium in 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung aufgelöst und 12 Stunden im Thermostaten bei 20° gehalten. Hiernach, wie auch nach fünfstündigem Erwärmen auf 90° war keine Reaktion erfolgt.

b). rac. Diphenylaethylendiamin und Bleitetracetat.

Das rac. Diphenyläthylendiamin wurde hergestellt nach Feist[37]). Die Ausbeuten waren gering. Bessere Ergebnisse konnten aber auf anderen Wegen auch nicht erzielt werden. Zur Reinigung wurde die Base in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht und das Filtrat unter Eiskühlung mit Salzsäure gesättigt. Aus dem Chlorhydrat wurde dann mit Kalilauge die Base farblos erhalten. Sm. P. 91°.

1). 0,106 g Diphenyläthylendiamin wurden mit 50 ccm n/10 Bleitetracetatlösung 7 Stunden im Thermostaten bei 20° gehalten. Verbraucht wurden 29,5 ccm Bleitetracetatlösung, also fast 3 Mole (1 Mol = 10,1 ccm).

2). 4,24 g Diphenyläthylendiamin wurden in 25 ccm Eisessig mit 28 g Bleitetracetat oxydiert. Nachdem die beträchtliche Wärmeentwicklung aufgehört hatte, wurde noch eine halbe Stunde auf siedendem Wasserbad gehalten und dann unter Eiskühlung in alkalische Weinsäurelösung eingegossen. Das entstandene Benzonitril wurde ausgeäthert, die Aetherlösung getrocknet und eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach einem Tropfen Vorlauf ging das Benzonitril konstant bei 71—72° und 12 mm über. Erhalten 3,5 g (85% der Theorie). Es wurde durch Verseifung zu Benzoësäure identifiziert.

3). In gleicher Weise wurden 4,24 g Diphenyläthylendiamin in 25 ccm Benzol mit 9 g Bleitetracetat umgesetzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde mit alkalischer Weinsäurelösung durchgeschüttelt, das Benzol abgetrennt und getrocknet. Das Benzol wurde verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Erhalten wurden 1,1 g Benzonitril, also 26,7% der Theorie.

Der nach der Destillation im Kolben verbliebene Rückstand wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die wässrigsalzsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit Alkali übersät-

---

[37]) Feist, Ber. 27/213 (1894)

tigt. Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen, dieser nach dem Trocknen abdestilliert und der Rückstand gewogen. Erhalten wurden 2,3 g = 54,6% des angesetzten Ausgangsmaterials. Aus Ligroin umkrystallisiert, schmolz die Base bei 90—91°.

c). Dibenzoyläthylendiamin und Bleitetracetat.

Das N—N Dibenzoyläthylendiamin wurde durch Benzoylierung von Aethylendiamin nach v. Udranszky und Baumann[38]) erhalten.

1). 0,268 g Dibenzoyläthylendiamin wurden mit 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung zuerst 5 Stunden im Thermostaten bei 20° gehalten, dann 3 Stunden auf 100—110° erwärmt. Eine Reaktion war nicht eingetreten.

d). rac. Dibenzoyldiphenyläthylendiamin und Bleitetracetat.

Das Dibenzoylderivat des rac. Diphenyläthylendiamins wurde nach den Angaben von Feist und Arnstein[39]) dargestellt.

1). 0.420 g Dibenzoyldiphenyläthylendiamin wurden mit 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch eine Stunde auf 110° erwärmt. Eine Reaktion trat nicht ein.

e). Aethylendiamin und Jodosobenzol.

1). 0,06 g Aethylendiamin wurden in 20 ccm Wasser gelöst und 0,75 g Jodosobenzol[40]) zugegeben. In geschlossener Apparatur wurde dann 2 Stunden auf 50° dann noch 2 Stunden auf 90° erwärmt. Blausäure konnte nicht nachgewiesen werden.

---

38) v. Udranszky und Baumann, Ber. 21/2745 (1888)
39) Feist und Arnstein, Ber. 28/3176 (1895)
40) Willgerodt, Ber. 25/3495 (1892)

V. Aminosäuren.

a). Aminoisobuttersäure und Bleitetracetat.

1). 0,103 g Aminoisobuttersäure, dargestellt nach Zelinsky und Stadnikoff[41]) wurden in 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung gelöst und 12 Stunden im Thermostaten bei 20° gehalten. Verbraucht wurden 18,5 ccm, also fast ein Mol (20 ccm).

2). 10,3 g Aminoisobuttersäure wurden mit 45 g Bleitetracetat in 50 ccm absolutem Eisessig zusammengegeben. Die Reaktion ging unter heftiger Kohlensäureentwicklung und Erwärmung auf 80—90° vonstatten. Nach ihrer Beendigung wurde die Lösung unter kräftigem Umschwenken in langsamem Strahl in 3 Liter absoluten Aether eingegossen. Die hierbei entstehende flockige Trübung hatte sich nach 5-stündigem Stehen an den Wandungen des Kolbens ölig abgesetzt. Es wurde nun vom zähflüssigen Rückstand abgegossen und zuerst bei normalem Druck der Aether, dann im Vakuum der Eisessig abdestilliert. Es blieb 0,5 ccm eines zähen rotbraunen Oeles zurück, welches mit Alkali übersättigt aminähnlich roch und mit Salzsäure Nebel bildete. Seine alkalische Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung blieben wenig bräunliche Krystalle zurück, die sich rasch dunkler färbten und zerflossen.

Der in Aether unlösliche Rückstand, der im wesentlichen aus Bleidiacetat bestand, wurde in wenig Wasser fast klar gelöst. Dann wurde unter Eiskühlung mit starker Kalilauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat zeigte denselben aminartigen Geruch. Es wurde 72 Stunden mit Aether extrahiert. Der Aether hinterließ eine sehr geringe Menge einer öligen Substanz, welche ebenfalls mit Chlorwasserstoff an der Luft Nebel bildete. Alkalische Silberlösung wurde von ihr momentan in der Kälte reduziert. Stickstoff konnte qualitativ nachgewiesen werden. Die aus zwei gleichen Versuchen gewonnenen Mengen wurden vereinigt. Bei dem Versuch zu destillieren trat Zersetzung und

---

[41]) Zelinsky und Stadnikoff, Ber. 39 II/1197 (1906)

Verharzung ein. Auch unter anderen Bedingungen angestellte Versuche lieferten stets nur geringe Mengen verharzter Produkte, welche jedoch alle die bereits erwähnten Eigenschaften besaßen.

b). N-Methyl-Aminoisobuttersäure und Bleitetracetat.

1). 0,117 g Methylaminoisobuttersäure[42]) wurden in 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung gelöst und 6 Stunden im Thermostaten bei 20° belassen. Verbraucht wurden 17 ccm, also fast ein Mol (20 ccm).

2). 2,34 g Methylaminoisobuttersäure wurden mit 9 g Bleitetracetat in 10 ccm absolutem Eisessig bis zum völligen Verschwinden des Oxydationsmittels geschüttelt. Die klare, schwach gelb gefärbte Lösung wurde unter Eiskühlung mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Es wurden viermal je 25 ccm aufgefangen. Von diesen 4 Fraktionen wurden je 1 ccm mit n/10 Salzsäure titriert.

Es verbrauchten: im ganzen:

I. Destillat — 51,25 ccm n/10 HCl
II. Destillat — 19,00 ccm „ „
III. Destillat — 7,50 ccm „ „
IV. Destillat — 2,50 ccm „ „

Zusammen wurden also 80,25 ccm n/10 HCl verbraucht. Unter der Voraussetzung, daß aus einem Mol Methylaminoisobuttersäure ein Mol Acetonmethylimin entsteht, müßten theoretisch 200 ccm n/10 HCl verbraucht worden sein. Es wurden also 40% der zu erwartenden basischen Substanz erhalten.

Die Destillate I und II wurden vereinigt, mit Salzsäure genau neutralisiert und 72 Stunden mit Chloroform im Extraktor ausgezogen.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein sehr geringer öliger Rückstand, aus dem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

---

[42]) F. Bergel, Z. f. physiol. Chem. 223/66 (1934)

c). Phenylaminoessigsäure und Bleitetracetat.

1). 0,151 g Phenylaminoessigsäure[43]) wurden in 50 ccm n/10 Bleitetracetatlösung gelöst und 8 Stunden im Thermostaten bei 20° gehalten. Verbraucht wurden 36,7 ccm; das sind fast zwei Mol. (40 ccm).

2). 15,1 g Phenylaminoessigsäure wurden gut getrocknet mit 45 g Bleitetracetat gemischt und 50 ccm absoluter Eisessig zugefügt. Nach Beendigung der sehr heftigen Reaktion wurde in dünnem Strahl in 3 Liter absoluten Aether eingegossen. Die entstandene flockige Trübung setzte sich nach einigem Stehen ölig an den Kolbenwandungen ab. Der Aether wurde abgegossen und eingedampft. Die anschließende Vakuumdestillation des Rückstandes ergab eine einzige Fraktion, die bei 34—37° und 2 mm überging. Sie wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mehrere Stunden mit Bisulfitlauge geschüttelt. Eine geringe Menge von Krystallen wurde abgesaugt, der Aether entsäuert, getrocknet und wieder eingedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum bei 2 mm destilliert und ging fast quantitativ und konstant bei 35° über. Die Ausbeute betrug 1,6 g Benzonitril, welches durch Verseifung zu Benzoësäure identifiziert wurde. Sm. P. 120,5°.

3). 15,1 g Phenylaminoessigsäure wurden mit 90 g Bleitetracetat vermischt und 50 ccm absoluter Eisessig zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wurde unter Kühlung in überschüssige alkalische Weinsäurelösung eingegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Bisulfitlauge geschüttelt, dann mit Bikarbonatlösung entsäuert, und nach dem Trocknen eingedampft. Die anschließende Vakuumdestillation ergab 8 g Benzonitril vom Siedepunkt 69° und 11 mm. Das sind 77,6% der theoretischen Menge. Aus dem Destillationsrückstand konnten 0,35 g Benzoësäure isoliert werden. Sm. P. 120° nach einmaligem Umkristallisieren.

---

[43]) Zelinsky und Stadnikoff, Ber. 41 II/2063 (1908)

d). Phenylalanin
und Bleitetracetat.

1). 1,65 g Phenylalanin wurden in 5 ccm Eisessig mit 9 g Bleitetracetat oxydiert und die Lösung bis eben zum Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in alkalische Weinsäurelösung eingegossen und ausgeäthert. Der Rückstand nach dem Abdampfen des Aethers wurde mit conc. Salzsäure gekocht. Die entstandene Phenylessigsäure schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 70—71°.

VI. N-Acylaminosäuren.

a). Acetylglycin
und Bleitetracetat.

1). 0,117 g Acetylglycin[44]) wurden mit 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung 5 Stunden im Thermostaten bei 20° gehalten. Hiernach, sowie nach 3-stündigem Erwärmen auf 100°, war keine Reaktion erfolgt.

b). Benzoylglycin
und Bleitetracetat.

1). 0,179 g Hippursäure wurden mit 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung 5 Stunden auf 100° erwärmt. Eine Reaktion hatte nicht stattgefunden.

c). Acetylalanin
und Bleitetracetat.

1). 0,131 g Acetylalanin[45]) wurden mit 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung 5 Stunden auf 100° erwärmt. Es wurde kein Bleitetracetat verbraucht.

d). Benzoylalanin
und Bleitetracetat.

1). 0,193 g Benzoylalanin[46]) wurden mit 20 ccm n/10 Bleitetracetatlösung 5 Stunden auf 100° erwärmt.
Eine Umsetzung erfolgte nicht.

---

[44]) Radenhausen, Journ. pr. Chem. [2] 52/437 (1894)
[45]) Fischer-Otto, Ber. 36/2115 (1903)
[46]) Fischer, Ber. 32/2454 (1899)

e). p-Toluolsulfophenylaminoessigsäure und Bleitetracetat.

1). 6,1 g Tls-Phenylaminoessigsäure[48]) wurden in 200 ccm absolutem Benzol suspendiert und 9 g Bleitetracetat zugefügt. Dann wurde auf 40° erwärmt und im Verlaufe von 8 Stunden oft kräftig durchgeschüttelt. Schon sehr bald setzte sich eine zähe Masse an den Wandungen des Kolbens ab, die auf Zusatz von 10—20 ccm wasserfreiem Eisessig und anschließendes kräftiges Schütteln in Lösung ging. Nach weiterem 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in fest verschlossenem Gefäß, wurde im Vakuum zuerst das Benzol, dann der Eisessig bis zur völligen Trockne abgedampft. Der verbliebene Rückstand wurde zweimal mit 100 ccm Ligroin 80—90° ausgekocht. Aus diesen Lösungen schieden sich nach dem Erkalten farblose Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren scharf bei 112,4° schmolzen. Sie lösen sich leicht in Benzol, schwer in Ligroin, durch Wasser werden sie zersetzt. Erhalten wurden 0,684 g = 13% der berechneten Menge.

Analyse :

0,259 g der erhaltenen Substanz wurden mit 50 ccm konz. Sodalösung in verschlossener Apparatur eine Stunde lang auf 80 bis 90° erwärmt, wobei die Krystalle zerfielen. Der gebildete Benzaldehyd wurde in die mit salzsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung beschickte Vorlage abdestilliert.

Ber.: 0,286 g Benzaldehyddinitrophenylhydrazon
Gef.: 0,2548 g „ „ „

Das sind 89,1% der berechneten Menge.

Eine Probe des gewogenen Hydrazons schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 154—155°.

Das nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds beim Erkalten ausgeschiedene Toluolsulfamid schmolz nach einmaligem Umkristallisieren bei 136°.

Analyse des Benzaldehydtoluolsulfimins:

---

[48]) Oesterlin, Metallbörse 19/1237 (1929)

0,02582 g Subst.; 0, 06141 g CO_2, 0, 01204 g H_2O.

$C_{14}H_{13}O_2NS$ Ber.: C: 64,8%; H: 5,0%.
Gef.: C: 64,8%; H: 5,2%.

Bei dem p-Toluolsulfoglycin[46]) und dem p-Toluolsulfonylalanin[47]) waren die Versuche zur Isolierung von Tls.-Iminen ohne Erfolg.

f). p-Toluolsulfoaminoisobuttersäure und Bleitetracetat.

Darstellung der Aminosäure.

10 g Aminoisobuttersäure wurden in 110 ccm 2n-Natronlauge gelöst und 21 g p-Toluolsulfochlorid zugegeben. Nach 5-stündigem Schütteln auf der Maschine wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Säurechlorides erwärmt. Dann wurde mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und mit starker Schwefelsäure angesäuert. Durch 12-stündiges Extrahieren mit Aether wurde der Lösung sodann die Tls-Aminosäure entzogen. Sie wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die Säure bildet farblose Krystalle und ist leicht löslich in Alkohol, mäßig in Wasser und schwerlöslich in Petroläther, aus welchem sie in filzigen Nadeln erhalten wird. Sm. P. 144°.

Analyse:

0,03205 g Subst.; 0,00181 g N;

$C_{11}H_{15}O_4NS$ Ber.: N: 5,5%.
Gef.: N: 5,6%.

Auch hier gelang es nicht, das Tls-Imin des Acetons zu isolieren.

g). p-Toluolsulfonylphenylalanin.

Darstellung der Aminosäure.

3,3 g Phenylalanin wurden in 25 ccm 1n-Natronlauge gelöst und 4 g p-Toluolsulfochlorid zugegeben. Nach 3-stündigem Schütteln auf der Maschine wurde auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Säurechlorides gelinde erwärmt. Dann wurde mit wenig Tierkohle gerade eben bis zum Sieden erhitzt und filtriert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde mehrmals

---

[47]) Zope und Gibson, J. Chem. Soc. (London) 107/799 (1915)

[46]) Fischer, A 398/117 (1913)

ausgeäthert und der Aether abgedampft. Das Tls-Phenylalanin blieb als Oel zurück, das beim Unterkühlen krystallin wurde. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die Säure bildet feine, farblose filzige Krystallnadeln, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Petroläther. Sie schmilzt bei 133—134°.

Analyse:

0,05447 g Subst.; 0,00226 g N.

$C_{16}H_{17}O_4NS$ Ber.: N: 4,3%.
Gef.: N: 4,1%.

(Versuche auf Seite 28).

h). N-p-Toluolsulfoalanin
und Jodosobenzol.

1). Isolierung des entstandenen Toluolsulfamids.

2,4 g Tsl-Alanin wurden in 20 ccm Wasser mit 2,5 g Jodosobenzol unter Zusatz von 20 ccm Aether bis zum Verschwinden des Oxydationsmittels geschüttelt. Nach dem Abtrennen des Aethers von der wäßrigen Lösung wurde diese nachgeäthert, die ätherischen Lösungen vereinigt, eingeengt und mit Petroläther 30—40° versetzt. Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Sm. P. 135 bis 136°.

Analyse:

0,02809 g Subst.; 0, 00234 g N.

$C_7H_9O_2NS$ Ber.: N: 8,6%
Gef.: N: 8,4%.

Erhaltene Menge p-Toluolsulfamid 1,45 g Rohprodukt. Berechnete Menge 1,71 g.

VII. Quantitative Bestimmungen.

a). Aldehyde und Ketone.

1). Oxydation mit Bleitetracetat.

Zur Bestimmung von Aldehyden oder Ketonen aus Aminosäuren oder Tsl-Aminosäuren mit Bleitetracetat wurde die Substanz mit dem Reagens in einem geräumigen Kolben in Eisessiglösung bei verschlossener Apparatur eine Stunde auf 90—100° erwärmt. Dann

wurde das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und nach weiterem einstündigen Erwärmen die gebildeten Aldehyde oder Ketone mit Wasserdampf in die mit salzsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung beschickte Vorlage abgetrieben.

Aminosäure	Einw.	$Pbac_4$	Ber.	Gef.	% der Theorie
Aminoisobuttersäure	0,103 g	0,45 g	0,238 g	0,135 g	56,7
Tsl-Glycin	0,458 g	0,90 g	0,420 g	0,263 g	62,6
Tsl-Alanin	0,486 g	0,90 g	0,448 g	0,341 g	76,1
Tsl-Phenylalanin	0,319 g	0,45 g	0,210 g*)	0,180 g	85,7
Tsl-Phenylaminoessigsäure	0,610 g	0,90 g	0,572 g	0,538 g	94,0

*) Phenylacetaldehydphenylhydrazon.

2). Oxydation mit Jodosobenzol.

Die Aminosäure wurde mit dem Jodosobenzol in einer Stöpselflasche trocken gemischt und zuerst 20 ccm Wasser (Lösung A), dann ebensoviel Aether (Lösung B) zugefügt. Unter oftmaligem Umschütteln wurde dann solange stehen gelassen, bis alles Jodosobenzol verbraucht war. Dann wurde im Scheidetrichter A abgetrennt, nochmals ausgeäthert, die Aetherlösungen vereinigt und mit Bisulfitlauge (Lösung C) mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Eventuell gebildete Krystalle wurden abgesaugt, C mit A vereinigt, die Nutsche mit dem Niederschlag zugefügt, mit Sodalösung übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Von den erhaltenen Dinitrophenylhydrazonen wurden nach der Wägung Proben entnommen und nach dem Umkrystallisieren auf ihre Schmelzpunkte geprüft.

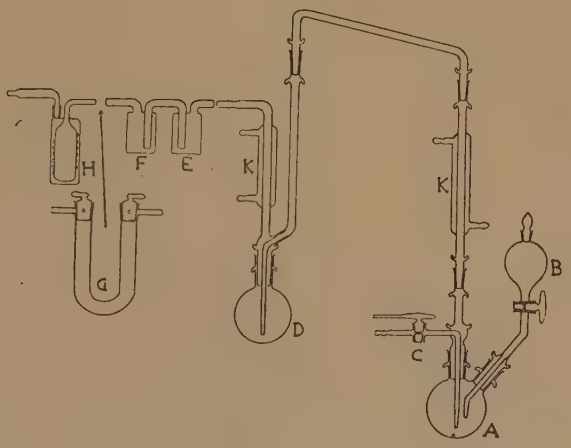
Aminosäure	Einw.	Ph—J=O.	Ber.	Gef.	% der Theorie
Aminoisobuttersäure	0,103 g	0,25 g	0,238 g	0,176 g	73,9
Tsl-Glycin	2,290 g	2,40 g	2,10 g	1,650 g	78,6
Tsl-Alanin	2,430 g	2,40 g	2,240 g	1,510 g	67,4
Tsl-Aminoisobuttersäure	0,257 g	0,25 g	0,238 g	0,196 g	71,0
Tsl-Phenylalanin	0,319 g	0,25 g	0,210 g	0,177 g*)	84,3
Tsl-Phenylaminoessigsäure	0,305 g	0,25 g	0,286 g	0,257 g	89,8

*) Phenylacetaldehydphenylhydrazon.

b). Kohlendioxyd.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde die umseitig abgebildete Apparatur benutzt. Sie besteht aus dem Reaktionsgefäß A, das ein Einleitungsrohr C für Stickstoff, sowie den Tropftrichter B für das Lösungsmittel trägt. D wird zur Absorption von mitgerissener Essigsäure mit Wasser beschickt und F enthält warme konz. Schwefelsäure zur Reinigung der Kohlensäure von leichtflüssigen Reaktionsprodukten. G ist ein Chlorcalciumrohr und H das Absorptionsgefäß. Die Kühler K verhindern das Wegdestillieren von Flüssigkeit. Der Gang der Analyse ist folgender: In A wird die Substanz trocken mit dem Reagens gemischt. Die Apparatur wird dann verschlossen und bei abgeschaltetem H durch C eine halbe Stunde trockener Stickstoff eingeleitet. Wenn alle Luft verdrängt ist, wird C geschlossen, H angeschlossen, aus B das Lösungsmittel zur Substanz gegeben und F auf 80° erwärmt. Nun wird D zum Sieden erhitzt und gleichzeitig A vorsichtig erwärmt. Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wird auch A zum Sieden erhitzt und gleichzeitig Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Bei Verwendung von Jodosobenzol als Oxydationsmittel wurden E und F fortgelassen und dafür D mit konz. Schwefelsäure beschickt. Der Gang der Analyse ist derselbe, nur muß A

sehr langsam erwärmt werden, damit sich das Jodosobenzol nicht disproportioniert, bevor es mit der Substanz reagiert hat.



1). Oxydation mit Bleitetracetat.

Aminosäure	Einw.	$Pbac_4$.	Ber. CO_2	Gef. CO_2	% der Theorie	t°
Phenylamino-essigsäure	1,510 g	4,5 g	0,440 g	0,080 g	18,0	70— 80°
Phenylamino-essigsäure	1,510 g	4,5 g	0,440 g	0,087 g	19,8	90—100°
Phenylamino-essigsäure	0,755 g	4,5 g	0,220 g	0,083 g	37,7	90—100°
Phenylamino-essigsäure	0,755 g	4,5 g	0,220 g	0,221 g	100,5	15 Min. sieden
Aminoiso-buttersäure	0,515 g	2,5 g	0,220 g	0,101 g	45,9	90—100°
Phenyl-alanin	1,650 g	9,0 g	0,440 g	0,444 g	101,0	15 Min. sieden
Tsl-Alanin	2,430 g	4,5 g	0,440 g	0,452 g	102,7	15 Min. sieden

Versuchsdauer: $2^1/_2$—3 Stunden.

2). Oxydation mit Jodosobenzol.

Aminosäure	Einw.	Ph-J=O.	Ber. CO_2	Gef. CO_2	% der Theorie	t°
Phenylamino-essigsäure	0,755 g	3,0 g	0,220 g	0,204 g	92,7	sied.
Asparagin-säure	0,665 g	3,0 g	0,220 g	0,215 g	97,7	sied.
Aminoiso-buttersäure	0,510 g	3,0 g	0,220 g	0,207 g	94,1	sied.
Tsl-Phenyl-aminoessig-säure	1,500 g	1,5 g	0,220 g	0,212 g	96,4	sied.

Versuchsdauer: 3 Stunden.

VIII. Oxysäuren.

a). Aldehyde und Ketone.

1). Oxydation mit Jodosobenzol.

Zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen aus Oxysäuren mit Jodosobenzol wurde in gleicher Weise verfahren wie bei den Aminosäuren. Im Falle der Benzilsäure wurde das gebildete Jodbenzol mit Wasserdampf abdestilliert und das zurückgebliebene Benzophenon in Substanz isoliert und gewogen.

Oxysäure	Einw.	Ph—J=O.	Ber.	Gef.	%
Milchsäure	0,900 g	2,50 g	2,24 g	1,680 g	75,0
Mandelsäure	1,520 g	2,50 g	2,86 g	2,122 g	74,2
Benzilsäure	2,280 g	2,50 g	1,82 g	1,760 g*)	96,7

*) Benzophenon.

IX. Imine.

Benzaldehydiminchlorhydrat und Bleitetracetat.

9,87 g Benzaldehydiminchlorhydrat[50]) wurden in 100 ccm absolutem Benzol suspendiert und 35 g Bleitetracetat zugefügt. Die

[50]) Ekmann, A 112/151 (1859)

Lösung erwärmte sich auf 60°. Nach dem Erkalten wurde unter Kühlung in alkalische Weinsäurelösung eingegossen und mit dieser kräftig durchgeschüttelt. Die von Bleisalzen befreite Benzolschicht wurde dann mit 50 ccm Bisulfitlauge 8 Stunden geschüttelt. Die Bisulfitschicht wurde im Scheidetrichter abgelassen, nachgeäthert, der Aether mit dem Benzol vereinigt, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Ausbeute 5,05 g Benzonitril. K. P. 69° u. 11 mm. Das sind 70% der berechneten Menge. Identifiziert durch Verseifung zu Benzoësäure. (Sm. P. 120,5°).

X. Hydroxylamine.

a). Hydroxylaminacetat und Bleitetracetat.

1). 0,093 g Hydroxylaminacetat, dargestellt nach Wohl[51]), wurden in 50 ccm n/10 Bleitetracetatlösung gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. Nach 24 Stunden waren 25 ccm n/10 Bleitetracetatlösung verbraucht. (22 ccm = ein Mol)

2). 0,093 g Hydroxylaminacetat wurden in 20 ccm absolutem Eisessig gelöst und zu 0,5 g Bleitetracetat aus einem Tropftrichter rasch zugegeben. Das entwickelte Gas wurde über Kalilauge aufgefangen. Zur Beendigung der Reaktion wurde schwach erwärmt. Erhalten 15,4 ccm eines farblosen Gases. Es war nicht brennbar, unterhielt aber die Verbrennung. (N_2O).

b). α-Benzylhydroxylamin und Bleitetracetat.

1). Zu 0,123 g α-Benzylhydroxylamin[52]) wurden 50 ccm n/10 Bleitetracetatlösung gegeben und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Verbraucht wurden 48,5 ccm n/10 Bleitetracetatlösung, das sind ca. $2^1/_2$ Mole. Ein Mol = 22 ccm. Aus dieser Lösung hatten sich wenige Krystalle abgeschieden, welche sich als Bleinitrat erwiesen.

---

[51]) Wohl, A 500/282 (1933)

[52]) Janny, Ber. 16/174 (1883)

2). Zu 67,5 g Bleitetracetat, die sich in einem kleinen Witt'schenkolben befanden, wurden 50 ccm absoluter Eisessig gegeben und die Luft durch Einleiten trockner Kohlensäure verdrängt. Aus einem Tropftrichter wurde dann unter kräftigem Turbinieren im Verlaufe einer halben Stunde eine Lösung von 6,15 g α-Benzylhydroxylamin in 25 ccm absolutem Eisessig nach und nach zugefügt. Das entwickelte Gas wurde über Kalilauge aufgefangen. Die Temperatur im Kolben stieg zeitweilig bis auf 50° an. Zum Schluß wurde kurze Zeit auf 60° erwärmt und darauf der Inhalt des Kolbens unter intensiver Eiskühlung in Bikarbonatlösung eingegossen. Diese wurde mehrmals ausgeäthert, der Aether bis auf 100 ccm abgedampft und mit Bisulfitlauge geschüttelt. Die entstandenen Krystalle wurden mit der Bisulfitlauge vereinigt, mit Sodalösung versetzt und mit Wasserdampf der Benzaldehyd abdestilliert. Erhalten wurden 0,463 g Benzaldehyddinitrophenylhydrazon. Sm. P. 154° nach einmaligem Umkrystallisieren. Die ätherische Lösung wurde mit Bicarbonatlösung entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Er ging ohne Vorlauf bei 95—96° und 12 mm über.

Ausbeute 2,5 g. Berechnet 7,5 g für Benzylacetat.

Analyse:

0,02394 g Subst.; 0,06298 g CO_2, 0, 01460 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$ Ber.: C: 72,0%, H: 6,6%.

Gef.: C: 71,7%, H: 6,8%.

Das bei der Reaktion entstandene Gas war Stickstoff.

c). β-Dibenzylhydroxylamin und Bleitetracetat.

1). 0,213 g β-Dibenzylhydroxylamin[53]) wurden mit 50 ccm n/10 Bleitetracetatlösung versetzt. Nach zwei Stunden war alles Oxydationsmittel verbraucht.

2). 0,106 g β-Dibenzylhydroxylamin wurden in 50 ccm n/10 Bleitetracetatlösung gelöst. Nach zwei Stunden waren 32 ccm n/10 Bleitetracetatlösung verbraucht. (ca. drei Mol).

---

[53]) Behrend und Leuchs, A 257/217 (1890)

3). 1,065 g β-Dibenzylhydroxylamin wurden mit 6,75 g Bleitetracetat gemischt und aus der Apparatur die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Dann wurden aus einem Tropftrichter 10 ccm absoluter Eisessig zugegeben und im Verlaufe einer halben Stunde auf 90° erwärmt. Erhalten wurden 42 ccm farbloses Gas, das sich als N_2O erwies.

4). 5,325 g β-Dibenzylhydroxylamin wurden mit 35 g Bleitetracetat in 20 ccm absolutem Eisessig 7 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde mit Bicarbonatlösung übersättigt und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Eindampfen ein zähes Harz, welches bei 200° und 12 mm noch nicht destillierte. Versuche, es zur Krystallisation zu bringen, waren erfolglos.

LEBENSLAUF.

Ich, Justus Bollinger, wurde am 28. Oktober 1907 in Düsseldorf als Sohn des praktischen Arztes, Sanitätsrat Dr. med. Maximilian Bollinger geboren. Ich bin evangelisch, arischer Abstammung und deutscher Staatsangehöriger.

Nach dreijährigem Besuch der Vorschule besuchte ich von Ostern 1917 bis Ostern 1918 das Hindenburg-Gymnasium in Düsseldorf, von Ostern 1918 bis Herbst 1918 das Gymnasium in Rheinbach bei Bonn, von Herbst 1918 bis Ostern 1920 das Pädagogium Dr. Schumacher in Düsseldorf und von Ostern 1920 bis Ostern 1927 die städtische Oberrealschule am Fürstenwall in Düsseldorf, die ich mit dem Reifezeugnis verließ.

Ich widmete mich dem Studium der Chemie an der Universität Marburg, studierte im Sommersemester 1929 in München und vom Wintersemester 1929/30 ab wieder in Marburg, wo ich am 26. Mai 1932 das erste Verbandsexamen und am 10. Juli 1934 das zweite Verbandsexamen bestand. Von dieser Zeit an war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 15. Juli 1936. Seit dem 1. August 1936 bin ich als Chemiker bei der Zellstoffabrik Waldhof, Werk Mannheim, beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren:
v. Auwers, Baars, Criegee, Goßner, Grüneisen, Jaeck, Krafft, Krollpfeiffer, Lange, Meerwein, Prandtl, Reiff, Schwandtke, Strecker, Thiel, Tomascheck, Wedekind, Weigel, Wieland.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Privatdozenten Dr. Rudolf Criegee danke ich ganz besonders herzlich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, für die mir dabei zuteil gewordene Unterstützung sowie für sein mir jederzeit bewiesenes Wohlwollen.